

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 438 715 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90124225.5

(22) Anmeldetag: 14.12.90

(51) Int. Cl.⁵: **C07C 39/42**, C07C 37/20,
C07C 23/18, C07C 17/32,
C07C 25/18, C07C 35/50,
C07C 29/38, C07C 211/52,
C07C 205/26, C07C 215/76,
C07C 63/72

(30) Priorität: 24.01.90 DE 4001932

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
31.07.91 Patentblatt 91/31

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI NL

(71) Anmelder: **BAYER AG**

W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

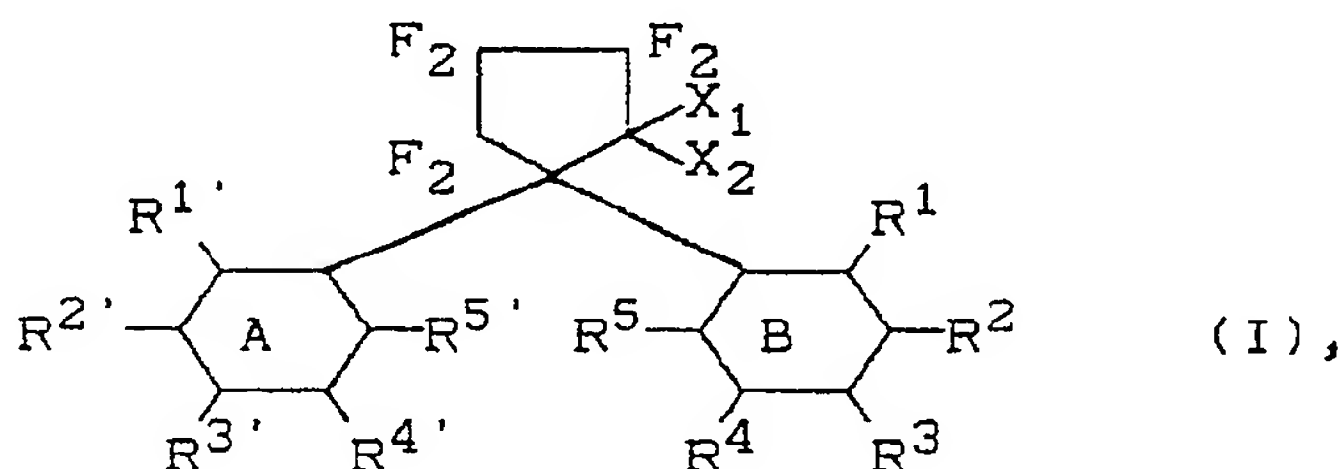
(72) Erfinder: **Negele, Michael, Dr.**
Wolfskaul 6

W-5000 Köln 80(DE)

Erfinder: **Marhold, Albrecht, Dr.**
Carl-Duisberg-Strasse 329
W-5090 Leverkusen 1(DE)

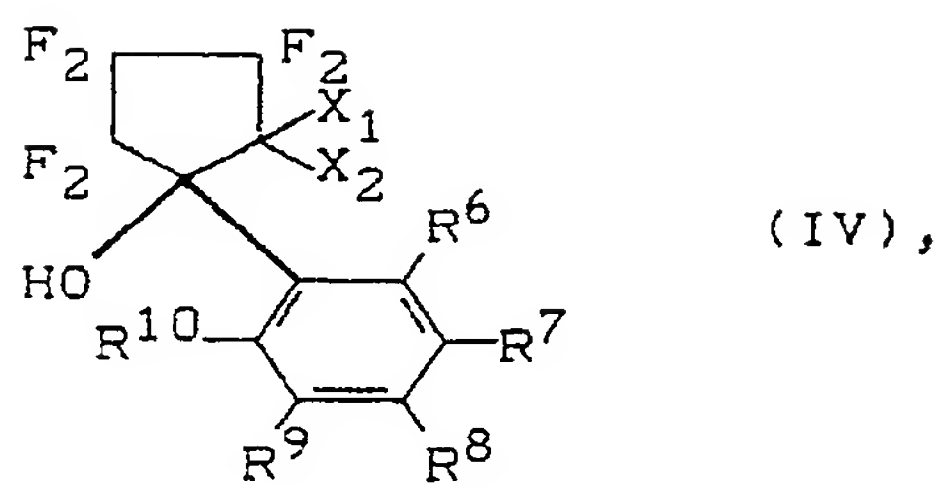
(54) 1,1-Bicyclo-substituierte fluorhaltige Cyclopentane und Verfahren zu deren Herstellung.

(57) Neue 1,1-Bicyclo-substituierte fluorhaltige Cyclopentane der Formel (I)



in der die verwendeten Symbole die in der Beschreibung angegebene Bedeutung haben und ein Verfahren zu deren Herstellung aus fluorhaltigen Cyclopentanonen und Arylverbindungen in Gegenwart wasserfreier Flußsäure und gegebenenfalls anschließender Derivatisierung, sowie dabei isolierbare Zwischenprodukte der Formel (IV)

EP 0 438 715 A2



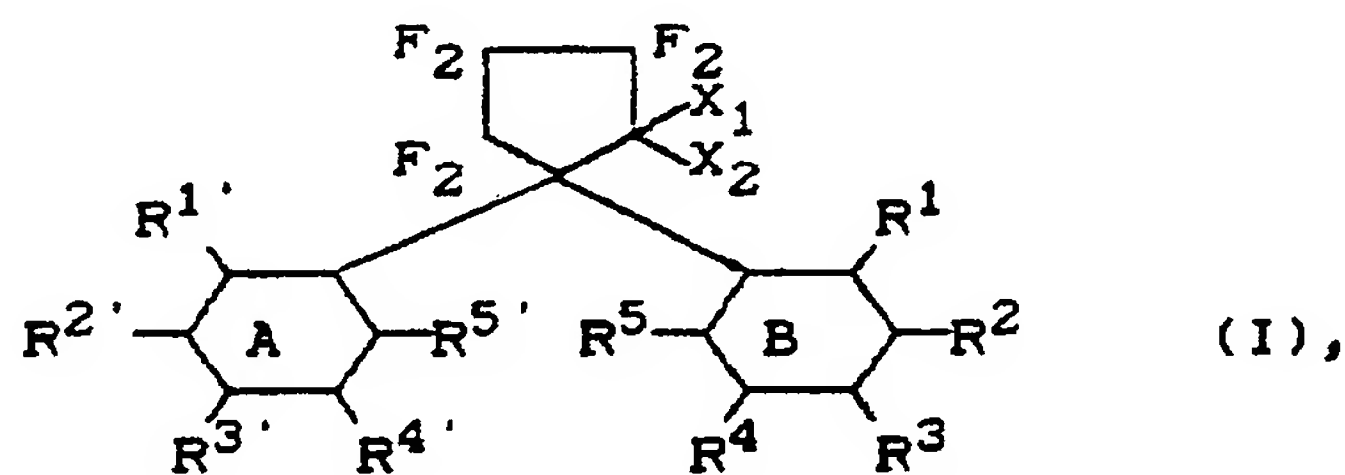
in der die verwendeten Symbole die in der Beschreibung angegebene Bedeutung haben.

1,1-BICYCLO-SUBSTITUIERTE FLUORHALTIGE CYCLOPENTANE UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG

Die vorliegende Erfindung betrifft neue 1,1-Bisaryl- und 1,1-Biscyclohexyl-substituierte fluorhaltige Cyclopentane und Verfahren zu deren Herstellung aus fluorhaltigen Cyclopentanonen und Arylverbindungen gegebenenfalls gefolgt von einer Derivatisierung.

Auf dem Gebiet fluorhaltiger Cycloalkane die in 1-Position mit zwei cyclischen Substituenten substituiert sind ist bisher lediglich bekannt, daß man im Labormaßstab 1,1-(Bis-4-hydroxybenzol)-hexafluorcyclobutan in nur 35,6 %iger Rohausbeute erhalten kann, wenn man Perfluorcyclobutanon-Hydrat mit Phenol in Gegenwart von wenig konzentrierter Essigsäure und viel konzentrierter Schwefelsäure umsetzt (siehe US-PS 3 388 097, Beispiel 1).

Es wurden nun 1,1-Bicyclo-substituierte fluorhaltige Cyclopentane der Formel (I) gefunden



in der

X₁ und X₂

unabhängig voneinander für Fluor oder Chlor stehen,

A und B

unabhängig voneinander für einen Phenyl- oder Cyclohexylring stehen und R¹ bis R⁵ und R^{1'} bis R^{5'}

unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C₁-bis C₁₂-Alkyl, gegebenenfalls substituiertes C₃- bis C₈-Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes C₆- bis C₁₀-Aryl, OH, gegebenenfalls substituiertes C₁- bis C₁₂-Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes C₆- bis C₁₀-Aryloxy, Halogen, Nitro, Amino, Mono-C₁- bis C₄-alkylamino, Di-C₁- bis C₄-alkylamino, Isocyanato, COOH, CO-Halogen oder CO-NH₂ stehen, wobei zwei benachbarte Reste auch gemeinsam für -CO-O-CO- stehen können.

Soweit R¹ bis R⁵ und R^{1'} bis R^{5'} für gegebenenfalls substituiertes C₁- bis C₁₂-Alkyl, gegebenenfalls substituiertes C₃- bis C₈-Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes C₆- bis C₁₀-Aryl und gegebenenfalls substituiertes C₁- bis C₁₂-Alkoxy stehen kommen als Substituenten beispielsweise C₁- bis C₆-Alkyl, Amino, Nitro, Halogen, Halogen-C₁- bis C₄-alkyl, C₆- bis C₁₀-Aryl, C₁-bis C₆-Alkoxy, C₆- bis C₁₀-Aryloxy, OH oder Carboxyl in Frage. Soweit R¹ bis R⁵ und R^{1'} bis R^{5'} für gegebenenfalls substituiertes C₆- bis C₁₀-Aryloxy steht kommen als Substituenten insbesondere NO₂, NH₂ und NCO in Frage. Soweit R¹ bis R⁵ und R^{1'} bis R^{5'} für Halogen oder CO-Halogen stehen kommen beispielsweise Fluor, Chlor, Brom und Iod in Frage, vorzugsweise Fluor, Chlor und Brom.

Innerhalb der Gruppe gegebenenfalls substituiert C₁-bis C₁₂-Alkylreste sind solche mit 1 bis 4 C-Atomen bevorzugt, innerhalb der Gruppe gegebenenfalls substituiert C₃- bis C₈-Cycloalkylreste solche mit 5 oder 6 C-Atomen, innerhalb der Gruppe gegebenenfalls substituiert C₆- bis C₁₀-Arylreste solche mit 6 C-Atomen und innerhalb der Gruppe der C₁- bis C₁₂-Alkoxyreste solche mit 1 bis 4 C-Atomen.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), bei denen X₁ und X₂ gleich sind und die beiden Ringe A und B einschließlich der daran befindlichen Reste ebenfalls übereinstimmen.

Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen der Formel (I), bei denen

A und B je einen Phenylrest darstellen und

R¹ und R^{1'} gleich sind und für Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl stehen,

R² und R^{2'} gleich sind und für Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Amino oder

Isocyanato stehen,

R³ und R^{3'} gleich sind und für Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, OH, Fluor, Chlor, Brom, Amino, Dimethylamino, Isocyanato, COOH, CO-Cl oder CO-NH₂ stehen,

R⁴ und R^{4'} gleich sind und für Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl stehen und

R⁵ und R^{5'} für Wasserstoff stehen

sowie Verbindungen, bei denen R^3 und R^4 sowie $R^{3'}$ und $R^{4'}$ jeweils gemeinsam für $-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$ stehen.

Bevorzugt sind auch Verbindungen der Formel (I), bei der A und B je einen Cyclohexylring darstellen, R^3 und $R^{3'}$ für OH und $R^1, R^{1'}, R^2, R^{2'}, R^4, R^{4'}, R^5$ und $R^{5'}$ für Wasserstoff stehen.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), bei denen X_1 und X_2 für Fluor stehen, A und B je einen Phenylring darstellen, die jeweils nicht besonders angeführten Reste R^1 bis R^5 und $R^{1'}$ bis $R^{5'}$ für Wasserstoff stehen und

- a) $R^3 = R^{3'} = \text{OH}$,
- b) $R^1 = R^{1'} = R^4 = R^{4'} = \text{Methyl}$ und $R^3 = R^{3'} = \text{OH}$,
- c) $R^2 = R^{2'} = \text{Methyl}$ und $R^3 = R^{3'} = \text{OH}$,
- 10 d) $R^2 = R^{2'} = \text{Chlor}$ und $R^3 = R^{3'} = \text{OH}$,
- e) $R^3 = R^{3'} = \text{Brom}$,
- f) $R^3 = R^{3'} = \text{Methyl}$,
- g) $R^3 = R^{3'} = \text{Ethyl}$,
- h) $R^2 = R^{2'} = R^3 = R^{3'} = \text{Methyl}$,
- 15 i) $R^3 = R^{3'} = \text{COOH}$,
- j) $R^3 = R^{3'} = \text{COCl}$,
- k) R^3 und R^4 sowie $R^{3'}$ und $R^{4'}$ je gemeinsam $= -\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$,
- l) $R^2 = R^{2'} = \text{Nitro}$,
- m) $R^2 = R^{2'} = \text{Amino}$,
- 20 n) $R^2 = R^{2'} = \text{Isocyanato}$,
- o) $R^2 = R^{2'} = \text{Nitro}$ und $R^3 = R^{3'} = \text{OH}$,
- p) $R^2 = R^{2'} = \text{Amino}$ und $R^3 = R^{3'} = \text{OH}$,
- q) $R^3 = R^{3'} = \text{Dimethylamino}$,
- r) $R^3 = R^{3'} = \text{Isocyanato}$,
- 25 s) $R^3 = R^{3'} = \text{CONH}_2$,
- t) $R^3 = R^{3'} = \text{Amino}$ und
- u) $R^2 = R^{2'} = R^4 = R^{4'} = \text{Methyl}$ und $R^3 = R^{3'} = \text{OH}$

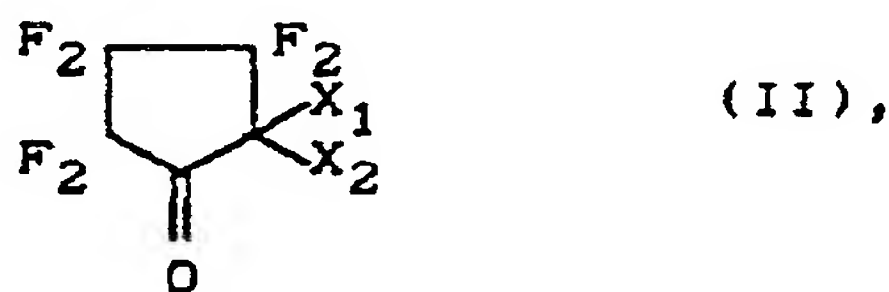
sind.

Bevorzugt ist auch die Verbindung der Formel (I), bei der X_1 und X_2 für Chlor stehen, A und B je einen Phenylring darstellen und $R^1, R^{1'}, R^2, R^{2'}, R^4, R^{4'}, R^5$ und $R^{5'}$ Wasserstoff und R^3 und $R^{3'}$ OH sind.

Besonders bevorzugt ist auch die Verbindung der Formel (I), bei der X_1 und X_2 für Fluor stehen, A und B je einen Phenylring darstellen und sämtliche Reste R^1 bis R^5 und $R^{1'}$ bis $R^{5'}$ Wasserstoff sind.

Schließlich ist auch die Verbindung der Formel (I) besonders bevorzugt, bei der X_1 und X_2 für Fluor stehen, A und B je einen Cyclohexylrest darstellen und $R^1, R^{1'}, R^2, R^{2'}, R^4, R^{4'}, R^5$ und $R^{5'}$ Wasserstoff und R^3 und $R^{3'}$ OH sind.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von 1,1-Bicyclo-substituierten fluorhaltigen Cyclopentanen der Formel (I), das dadurch gekennzeichnet ist, daß man fluorhaltige Cyclopentanone der Formel (II)

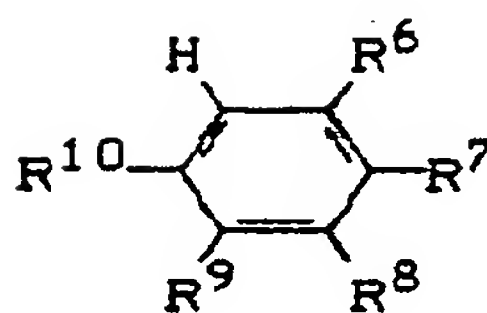


in der

X_1 und X_2

50 unabhängig voneinander für Fluor oder Chlor stehen,

mit mindestens der 2-fachen molaren Menge einer oder mehrerer Arylverbindungen der Formel (III)



(III),

5

in der
10 R⁶ bis R¹⁰

unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C₁- bis C₁₂-Alkyl, gegebenenfalls substituiertes C₃- bis C₈-Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes C₆- bis C₁₂-Aryl, OH, gegebenenfalls substituiertes C₁- bis C₁₂-Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes C₆- bis C₁₀-Aryloxy, Fluor, Chlor, Brom oder Di-C₁- bis C₄-alkylamino stehen,

15 in Gegenwart von wasserfreier Flußsäure umgesetzt und gegebenenfalls anschließend eine Derivatisierung vornimmt.

Als fluorhaltige Cyclopentanone der Formel (II) können Octafluorocyclopentanon, 2-Chlor-heptafluorocyclopentanon und 2,2-Dichlor-hexafluorocyclopentanon eingesetzt werden. Diese Verbindungen sind z.B. entsprechend J. Org. Chem. 33, 2693 (1968) und der US-PS'en 3 129 248, 3 341 602 und 3 321 515 gut
20 zugänglich.

Bezogen auf 1 Mol eines fluorhaltigen Cyclopentanons der Formel (II) kann man beispielsweise 2 bis 10 Mole einer Arylverbindung der Formel (III) einsetzen. Vorzugsweise beträgt diese Menge 2 bis 2,2 Mole.

Von den Arylverbindungen der Formel (III) sind solche bevorzugt, bei denen R⁶ bis R¹⁰ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, OH, C₁- bis C₄-Alkoxy, Fluor, Chlor oder Brom stehen.

25 Besonders bevorzugt sind Arylverbindungen der Formel (III), bei denen R⁸ für Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, OH, C₁- bis C₄-Alkoxy, Dimethylamino, Fluor, Chlor oder Brom steht und R⁶, R⁷, R⁹ und R¹⁰ entweder für Wasserstoff stehen oder einer oder zwei dieser Reste für C₁-bis C₄-Alkyl, OH, C₁- bis C₄-Alkoxy, Fluor, Chlor oder Brom und die anderen dieser Reste für Wasserstoff stehen.

Ganz besonders bevorzugt als Arylverbindungen der Formel (III) sind Benzol, Toluol, Phenol, o-Xylol, o-
30 Kresol, 2,6-Dimethylphenol, 2,5-Dimethylphenol, 2-Chlorphenol, Brombenzol, Ethylbenzol und N,N-Dimethylanilin.

Die Menge wasserfreier Flußsäure ist nicht kritisch. Man kann sie auch als Reaktionsmedium verwenden und, bezogen auf das eingesetzte fluorhaltige Cyclopentanon der Formel (II), beispielsweise in 50 bis 200-fachem molaren Überschuß einsetzen. Es ist vorteilhaft, die Menge Flußsäure so zu wählen, daß ihre
35 Konzentration nicht unter 70 Gew.-% im Verlaufe der Reaktion absinkt, da sonst die korrosive Wirkung auf das Reaktormaterial stark zunimmt. Als wasserfreie Flußsäure ist beispielsweise die im Handel unter dieser Bezeichnung erhältliche Flußsäure geeignet, die z.B. weniger als 1 Gew.-% Wasser enthält.

Als Reaktionstemperaturen kommen beispielsweise solche im Bereich von 20 bis 150 °C in Betracht. Bevorzugt sind Temperaturen im Bereich 20 bis 50 °C. Die Reaktionszeit kann beispielsweise zwischen 1
40 und 48 Stunden betragen.

Als Reaktionsgefäße sind beispielsweise Rührkessel aus hochlegierten Stählen geeignet, z.B. solche aus sog. V4A-Stahl. Die Reaktionsgefäße sollten z.B. für Betriebsdrucke bis 150 bar zugelassen sein, damit gegebenenfalls unter Druck gearbeitet werden kann, um die Flußsäure in flüssigem Zustand zu halten. Geeignete Betriebsdrucke liegen, je nach angewandeter Reaktionstemperatur, beispielsweise im Bereich 1
45 bis 30 bar.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann man beispielsweise Flußsäure und das fluorhaltige Cyclopentanon der Formel (II) im Reaktionsgefäß vorlegen und dann die Arylverbindung der Formel (III) zufügen und gegebenenfalls die gewünschte Reaktionstemperatur einstellen. Es ist im allgemeinen vorteilhaft, die Reaktion unter Rühren durchzuführen.

50 Die 1,1-Bicyclo-substituierten fluorhaltigen Cyclopentane der Formel (I) fallen im allgemeinen in reinerer Form an, wenn nur die stöchiometrisch erforderlichen Mengen oder geringe Überschüsse der Arylverbindung der Formel (III) eingesetzt und relativ niedrige Reaktionstemperaturen, z.B. 20 bis 50 °C eingehalten werden.

Das nach der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens vorliegende Reaktionsgemisch kann
55 man beispielsweise aufarbeiten, indem man zunächst die Flußsäure, z.B. bei vermindertem Druck, abdestilliert und die erhaltene Verbindung der Formel (I) mit üblichen Methoden isoliert und gegebenenfalls reinigt, z.B. durch Destillieren, Sublimieren, Umfällen und/oder Umkristallisieren.

Auf die bisher beschriebene Weise können beim Einsatz entsprechender Arylverbindungen der Formel

(III) Verbindungen der Formel (I) hergestellt werden, bei denen die Ringe A und B identische Phenylringe sind und bei denen die Reste R^1 bis R^5 und $R^{1'}$ bis $R^{5'}$ unabhängig voneinander Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C_1 - bis C_{12} -Alkyl, gegebenenfalls substituiertes C_3 - bis C_8 -Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes C_6 - bis C_{12} -Aryl, OH, C_1 - bis C_{12} -Alkoxy, Fluor, Chlor, Brom oder Di- C_1 - bis C_4 -alkylamino bedeuten.

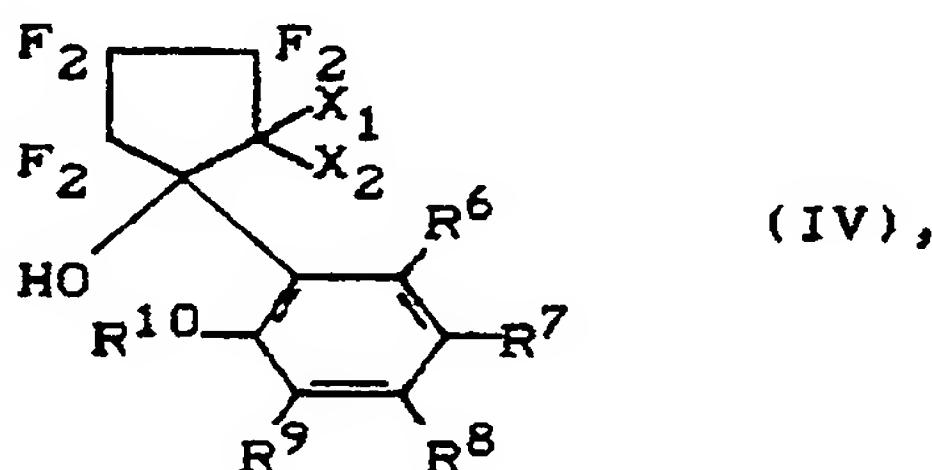
Zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I), bei denen die Ringe A und B Cyclohexylringe oder nicht identische Phenylringe sind oder bei denen einer oder mehrere der Reste R^1 bis R^5 und $R^{1'}$ bis $R^{5'}$ Iod, Nitro, Amino, Mono- C_1 - bis C_4 -alkylamino, Isocyanato, COOH, CO-Halogen oder CO-NH₂ bedeuten oder zwei benachbarte dieser Reste gemeinsam für -CO-O-CO- stehen sind zusätzliche Maßnahmen oder Derivatisierungen erforderlich.

Verbindungen der Formel (I), bei denen A und B zwei verschiedene Phenylringe darstellen, können beispielsweise hergestellt werden, indem man zunächst bezogen auf 1 Mol eines fluorhaltigen Cyclopentanons der Formel (II) nur 0,9 bis 1,1 Mol einer Arylverbindung der Formel (III) einsetzt und so zunächst unter den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen eine Zwischenverbindung der Formel (IV) herstellt

15

20

25



in der

X_1 , X_2 und R^6 bis R^{10}

die bei den Formeln (II) und (III) angegebene Bedeutung haben.

Die Zwischenverbindungen der Formel (IV) können gegebenenfalls nach einer der oben angegebenen Methoden isoliert und gereinigt werden. Sie sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Gegebenenfalls kann auf dieser Stufe auch eine Derivatisierung der weiter unten beschriebenen Arten durchgeführt und so aus dem Arylrest ein Cyclohexylrest oder ein Arylrest mit nach Position und/oder Art anderen Substituenten erhalten werden. Durch Umsetzung eines Mols der gegebenenfalls derivatisierten, isolierten oder nicht isolierten Zwischenverbindung der Formel (IV) mit beispielsweise 1 bis 10 Mol einer anderen Arylverbindung der Formel (III) als der zuvor eingesetzten kann man dann unter den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen Verbindungen der Formel (I) mit zwei verschiedenen Phenylringen A und B erhalten.

Die im folgenden beschriebenen Reaktionen erläutern den weiter oben verwendeten Begriff "Derivatisierung".

Verbindungen der Formel (I), bei denen A und B Cyclohexylringe darstellen kann man erhalten, indem man die entsprechende Verbindung der Formel (I), bei der A und B Phenylringe darstellen einer Hydrierung unterwirft, wie sie im Prinzip für die Kernhydrierung von Aromaten bekannt ist (siehe z.B. M. Freifelder, Catalytic Hydrogenation in Organic Chemistry, Wiley 1978, S. 152 bis 172). Bevorzugt sind Hydrierungen an Edelmetallkatalysatoren, beispielsweise Ru, Pd und/oder Pt auf Trägermaterialien wie Al_2O_3 oder Kohle, bei Wasserstoffdrucken von 70 bis 250 bar, Temperaturen von 120 bis 220 °C und in Gegenwart eines polaren Lösungsmittels.

Verbindungen der Formel (I), bei denen einer oder mehrere der Reste R^1 bis R^5 und $R^{1'}$ bis $R^{5'}$ für Iod stehen kann man beispielsweise erhalten, indem man eine Aminoverbindung diazotiert und nach Sandmeyer mit Kupfer(I)iodid in die entsprechende Iodverbindung überführt (siehe Houben-Weyl, Band 10/3 (1965), S. 1 bis 212 und Band 5/3 (1962), S. 213 bis 245).

Verbindungen der Formel (I), bei denen einer oder mehrere der Reste R^1 bis R^5 und $R^{1'}$ bis $R^{5'}$ für Nitro oder Amino stehen kann man beispielsweise erhalten indem man anschließend an eine erfindungsgemäße Umsetzung einer Verbindung der Formel (II) mit einer Verbindung der Formel (III) eine Nitrierung durchführt, z.B. mit einem Gemisch aus Salpeter- und Schwefelsäure und dann gegebenenfalls reduziert, z.B. katalytisch mit Wasserstoff, wobei als Katalysatoren beispielsweise Raney-Nickel oder Palladium - auf - Träger, als Druck beispielsweise 5 bis 50 bar und als Reaktionstemperatur beispielsweise 20 bis 100 °C in Frage kommen.

Bei der Nitrierung können isomerenreine Verbindungen oder Gemische mehrerer Isomere anfallen. Letztere können gegebenenfalls durch Kristallisation getrennt oder einzelne Isomere angereichert werden. Isomerenreine Aminoverbindungen können auch durch Hoffmann-Abbau (siehe Houben-Weyl, Band 11/1 (1957), S. 854 bis 862) aus den entsprechenden Carbonsäureamiden erhalten werden.

5 Verbindungen der Formel (I), bei denen einer oder mehrere der Reste R^1 bis R^5 und $R^{1'}$ bis $R^{5'}$ für Isocyanato stehen kann man beispielsweise erhalten, indem man eine entsprechende Aminoverbindung mit Phosgen umsetzt (siehe Houben-Weyl, Band 4/E, S. 742 ff.).

Verbindungen der Formel (I), bei denen einer oder mehrere der Reste R^1 bis R^5 und $R^{1'}$ bis $R^{5'}$ COOH , CO-Halogen oder CO-NH_2 bedeuten oder zwei benachbarte dieser Reste gemeinsam für $-\text{CO-O-CO}-$ stehen
10 können beispielsweise erhalten werden, indem man entsprechende Methyl- oder o-Dimethyl-Verbindungen oxidiert, wobei aus den Methylgruppen Carbonsäuregruppen gebildet werden und man diese gegebenenfalls weiter umsetzt. Zur Oxidation von an Aromaten gebundenen Methylgruppen zu Carbonsäuregruppen sind verschiedene Oxidationsmittel geeignet, z.B. alkoholische Kaliumpermanganat-Lösung, Bichromat/Schwefelsäure, Chromsäure in Eisessig, molekularer Sauerstoff in Gegenwart von Cobalt- oder
15 Mangansalzen und heiße, 25 bis 40 %ige Salpetersäure. Gegebenenfalls vorhandene weitere oxidationsempfindliche Gruppen, z.B. Amino- oder Hydroxylgruppen, müssen während der Oxidation geschützt werden (siehe Houben-Weyl, Band 4/1a (1981) S. 69 bis 108 und Band 4/1b (1975) S. 425 bis 672), falls deren Oxidation nicht erwünscht ist. Carbonsäuregruppen lassen sich dann mit Säurehalogeniden anorganischer Säuren in CO-Hal-Gruppen überführen. Beispiele für Säurehalogenide anorganischer Säuren sind:
20 Thionylchlorid, Phosphortrichlorid, Phosphortribromid und Phosphorpentachlorid, die COCl- oder COBr-Gruppen ergeben. COF-Gruppen kann man z.B. erhalten, indem man COCl-Verbindungen mit Alkalifluoriden umsetzt. $\text{CONH}_2\text{-Gruppen}$ kann man z.B. erhalten, indem man COCl-Verbindungen mit Ammoniak umsetzt. CO-O-CO-Gruppen kann man z.B. erhalten, indem man ortho-di- COOH-Verbindungen auf 200 bis 280 °C in Gegenwart von inerten Lösungsmitteln erhitzt und das Reaktionswasser entfernt.

25 Selbstverständlich kann man auch Verbindungen der Formel (I), die theoretisch ohne Derivatisierung zugänglich sind, im Wege der Derivatisierung herstellen, indem man beispielsweise ein fluorhaltiges Cyclopentanon der Formel (II) zunächst mit einer der als bevorzugt, besonders bevorzugt oder ganz besonders bevorzugt bezeichneten Arylverbindungen der Formel (III) umsetzt, und dann in den Ringen A und/oder B vorliegende Substituenten verändert, beispielsweise einen OH-Substituenten in einen $\text{C}_1\text{- bis}$
30 $\text{C}_{12}\text{-Alkoxysubstituenten}$, ein Wasserstoffatom in ein Halogenatom oder einen Dimethylamino-Substituenten in eine Isocyanato-Gruppe.

Im Hinblick auf den eingangs geschilderten Stand der Technik ist es außerordentlich überraschend, daß es mit dem erfindungsgemäßen Verfahren in Gegenwart von wasserfreier Flußsäure gelingt 1,1-Bicyclo-
substituierte fluorhaltige Cyclopentane der Formel (I) in guten Ausbeuten und hohen Reinheiten und auch
35 im technischen Maßstab herzustellen.

Die erfindungsgemäßen 1,1-Bicyclo-substituierten fluorhaltigen Cyclopentane der Formel (I) können als Zwischenprodukte zur Herstellung von Wirkstoffen und Polymeren, insbesondere können Verbindungen der Formel (I), bei denen wenigstens zwei der Reste R^1 bis R^5 und $R^{1'}$ bis $R^{5'}$ für OH stehen zur Herstellung von Polycarbonaten, Polyestern und Polyester carbonaten verwendet werden. Man kann dabei beispielsweise so verfahren, daß man Verbindungen der Formel (I), bei denen wenigstens zwei der Reste R^1 bis R^5 und
40 $R^{1'}$ bis $R^{5'}$ für OH stehen, gegebenenfalls unter Zusatz anderer Bisphenole, mit aromatischen Dicarbonsäuredichloriden und/oder Phosgen, gegebenenfalls unter Zusatz von Katalysatoren, Kettenabbrechern, Farbverbesserern und/oder Verzweigungsmitteln, umsetzt. Solche Polyester, Polycarbonate und Polyester carbonate zeichnen sich u.a. durch gute optische Eigenschaften aus. Sie sind von separaten eigenen Patentanmeldungen umfaßt.
45

Beispiele

Beispiel 1

50 Herstellung von 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-octafluorcyclopentan

684 g (3,0 Mol) Octafluorcyclopentanon wurden in 1700 ml wasserfreier Flußsäure in einem 5 l fassenden Rührkessel aus V4A-Stahl mit Druckhaltung bei 5 °C (Eiskühlung) vorgelegt. Nach Zugabe von
55 575 g (6,1 Mol) Phenol wurde die Reaktionstemperatur auf 25 bis maximal 40 °C gesteigert und 6 Stunden lang gerührt. Anschließend wurde die Flußsäure bei maximal 100 mbar und 50 °C abdestilliert und der gelblich-weiße Rückstand (ca. 1200 g) mit Wasser weitgehend säurefrei gewaschen. Das Rohprodukt hatte nach dem Trocknen einen Schmelzpunkt von 164 bis 167 °C.

Zur weiteren Reinigung wurde das getrocknete Material in 2000 ml 5 %iger wäßriger Natronlauge gelöst und durch Einrühren von 10 %iger Salzsäure wieder ausgefällt. Nach Absaugen und Trocknen wurden 1140 g (2,86 Mol) analytisch reines Material mit einem Schmelzpunkt von 168 bis 170 °C erhalten. Die Ausbeute nach dem Umfällen betrug, bezogen auf eingesetztes Octafluorcyclopentanon, 95,3 %.

5 Das Massenspektrum zeigte bei $m/e = 398$ den Molpeak. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte Absorptionen bei $\delta = 6,74$ ppm und 6,16 ppm, gemessen in d_4 -Methanol gegen Tetramethylsilan als internen Standard. Die Hydroxylprotonen waren gegen Deuteronen ausgetauscht. Das $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum zeigte Absorptionen bei $\delta = -36,2$ ppm und -48,5 ppm, gemessen gegen Trifluoressigsäure als externen Standard.

10 Beispiel 2

Herstellung von 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2,2-dichlorhexafluorcyclopentan

261 g (1,0 Mol) 2,2-Dichlorhexafluorcyclopentanon wurden in 500 ml wasserfreier Flußsäure in einem 15 1,7 l fassenden Rührkessel aus V4A-Stahl mit Druckhaltung bei 5 °C (Eiskühlung) vorgelegt. Danach wurden 192 g (2,04 Mol) Phenol zugegeben und die Reaktionstemperatur auf 25 bis maximal 60 °C gesteigert und anschließend 8 Stunden lang gerührt. Dann wurde die Flußsäure bei maximal 100 bar und 50 °C abdestilliert und der bräunlich-graue Rückstand (ca. 430 g) mit Wasser weitgehend säurefrei gewaschen. Das Rohprodukt hatte nach dem Trocknen einen Schmelzpunkt von 159 bis 163 °C.

20 Zur weiteren Reinigung wurde das Material in 800 ml 5 %iger wäßriger Natronlauge gelöst und durch Einrühren von 10 %iger Salzsäure wieder ausgefällt. Nach dem Absaugen und Trocknen wurden 395 g (0,92 Mol) Material mit gaschromatographisch festgestellter 95 %iger Reinheit und einem Schmelzpunkt von 163 bis 165 °C erhalten. Die Ausbeute nach dem Umfällen betrug, bezogen auf eingesetztes 2,2-Dichlorhexafluorcyclopentanon 91,6 %.

25 Ein analytisch reines Material wurde durch Umkristallisation aus Trichlorethen unter Verwendung von Aktivkohle erhalten.

Das Massenspektrum zeigte bei $m/e = 430$ den Molpeak. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte Absorptionen bei $\delta = 3,4$ ppm, 6,72 ppm und 7,11 ppm, gemessen in d_6 -Dimethylsulfoxid gegen Tetramethylsilan als internen Standard. Das $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum zeigte Absorptionen bei $\delta = -29,6$ ppm, -34,0 ppm und -51,8 30 ppm, gemessen gegen Trifluoressigsäure als externen Standard.

Beispiel 3

Vergleichsbeispiel zu US-PS 3 388 097, Beispiel 1, d.h. im wesentlichen unter Verwendung von 35 Essigsäure/Schwefelsäure anstelle von wasserfreier Flußsäure

130 g (0,5 Mol) 2,2-Dichlorhexafluorcyclopentanon wurden in einem 1 l-Flaskolben mit Rührer mit 105 g Phenol (1,12 Mol) und 100 ml Eisessig vorgelegt. Bei Raumtemperatur wurden dann innerhalb von 60 Minuten 300 ml 96 %ige Schwefelsäure zugetropft, wobei sich das Reaktionsgemisch deutlich erwärmte 40 und bräunlich-schwarz verfärbte. Nach einer Nachrührzeit von 30 Minuten wurde das gesamte Reaktionsgemisch in 800 ml Eiswasser eingetragen. Es schied sich eine organische Phase ab, die nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

Nach dem Aufnehmen in Methylenchlorid und Waschen mit Wasser verblieben nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Abziehen des Methylenchlorids 120 g eines Öls, das durch Vergleich mit den 45 Literaturdaten (J. Org. Chem. 33, 2692 (1968) als das Hydrat des 2,2-Dichlorhexafluorcyclopentanons identifiziert wurde (Siedepunkt bei Normaldruck 107 bis 108 °C, Schmelzpunkt 38 bis 40 °C).

Das $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum des isolierten Materials zeigte Absorptionen bei $\delta = -37,6$ ppm, -40,5 ppm und -41,8 ppm gemessen gegen Trifluoressigsäure als externen Standard. Dieses Spektrum ist völlig verschieden vom Spektrum des Produktes aus Beispiel 2 und identisch mit dem $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum einer 50 authentischen Probe von 2,2-Dichlorhexafluorcyclopentanon-Hydrat.

Beispiel 4

55 Herstellung von 1,1-Bis-(4-methylphenyl)-octafluorcyclopentan

456 g (2,0 Mol) Octafluorcyclopentanon wurden in 1200 ml wasserfreier Flußsäure in einem 3 l Rührkessel aus V4A-Stahl mit Druckhaltung bei 5 °C (Eiskühlung) vorgelegt. Nach Zugabe von 460 g (5

Mol) Toluol wurde die Reaktionstemperatur auf 25 bis maximal 70 °C gesteigert und 8 Stunden lang gerührt. Anschließend wurde die Flußsäure bei maximal 100 mbar und 50 °C abdestilliert, wobei auch ein Teil des überschüssigen Toluols überging. Der verbliebene dunkelbraune, ölig-viskose Rückstand wurde in Methylenchlorid aufgenommen und mit Wasser säurefrei gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Abziehen des Methylenchlorids und restlichen Toluols wurde der Rückstand fraktioniert destilliert. Als Hauptfraktion mit einem Siedepunkt von 92 bis 96 °C bei 0,03 mbar wurden 335 g Produkt (1,61 Mol) erhalten was einer Ausbeute von 80,6 % der Theorie entspricht. Das Material kristallisierte langsam aus (Schmelzpunkt 49 bis 51 °C).

Das Massenspektrum zeigte bei $m/e = 394$ den Molpeak. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte Absorptionen bei $\delta = -2,32$ ppm, $-7,11$ ppm und $-7,23$ ppm, gemessen in Deuteriochloroform gegen Tetramethylsilan als inneren Standard. Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigte Absorptionen bei $\delta = -34,5$ ppm und $-46,7$ ppm, gemessen gegen Trifluoressigsäure als externen Standard.

Im Vorlauf (110 g; Siedepunkt unter 90 °C bei 0,03 mbar) wurden neben dem Monoaddukt (= 1-(4-Methylphenyl)-octafluorcyclopentan-1-ol) gaschromatographisch noch ein Gehalt von 34,8 % des Zielprodukts nachgewiesen.

Beispiel 5

Herstellung von 1,1-Bis-(3,4-dimethylphenyl)-octafluorcyclopentan

456 g (2,0 Mol) Octafluorcyclopentanon wurden in 1200 ml wasserfreier Flußsäure in einem 3 l Rührkessel aus V4A-Stahl mit Druckhaltung bei 5 °C (Eiskühlung) vorgelegt. Nach Zugabe von 530 g (5 Mol) o-Xylol wurde die Reaktionstemperatur auf 25 bis maximal 80 °C gesteigert und 8 Stunden lang gerührt. Anschließend wurde die Flußsäure bei maximal 100 mbar und 50 °C abdestilliert, der verbleibende halbkristalline Rückstand mit Wasser säurefrei gewaschen und nicht umgesetztes o-Xylol als obere Phase abgetrennt. Der kristalline Rückstand wurde getrocknet und so 815 g (1,93 Mol) rohes Produkt erhalten. Dieses wurde durch Umkristallisation aus Petrolether/Toluol weiter gereinigt und so ein analytisch reines Material erhalten. Nach Berücksichtigung der Verluste bei der Umkristallisation betrug die Ausbeute 89,8 % der Theorie. Der Schmelzpunkt betrug 75 bis 77 °C.

Das Massenspektrum zeigte bei $m/e = 422$ den Molpeak. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte Absorptionen bei $\delta = 2,18$ ppm und $7,08$ ppm gemessen in Deuteriochloroform gegen Tetramethylsilan als internen Standard. Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigte Absorptionen bei $\delta = -34,3$ ppm und $-46,8$ ppm gemessen gegen Trifluoressigsäure als externen Standard.

Beispiel 6

Herstellung von 1,1-Diphenyloctafluorcyclopentan

456 g (2,0 Mol) Octafluorcyclopentanon wurden in 1200 ml wasserfreier Flußsäure in einem 3 l Rührkessel aus V4A-Stahl mit Druckhaltung bei 5 °C (Eiskühlung) vorgelegt. Nach Zugabe von 624 g (8 Mol) Benzol wurde die Reaktionstemperatur auf 25 bis maximal 80 °C gesteigert und 12 Stunden lang gerührt. Anschließend wurde die Flußsäure bei maximal 100 mbar und 50 °C abdestilliert, wobei auch der größte Teil des überschüssigen Benzols ausgetragen wurde. Das verbleibende Öl wurde mit Wasser säurefrei gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und anschließend im Ölpumpenvakuum destilliert. Als Hauptfraktion mit einem Siedepunkt bei 0,03 mbar von 84 bis 89 °C wurden 430 g (1,17 Mol) Produkt erhalten, was 58,7 % der theoretischen Ausbeute entspricht. Das Material kristallisierte langsam aus (Schmelzpunkt 44 bis 46 °C).

Im Vorlauf (160 g; Siedepunkt unter 75 °C bei 0,03 mbar) wurden neben dem Monoaddukt (1-Phenyloctafluorcyclopentan-1-ol) gaschromatographisch noch ein Gehalt von 28 % des Zielproduktes nachgewiesen.

Das Massenspektrum zeigte bei $m/e = 366$ den Molpeak. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte eine Absorption bei $\delta = 7,34$ ppm, gemessen in Deuteriochloroform gegen Tetramethylsilan als internen Standard. Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigte Absorptionen bei $\delta = -34,1$ ppm und $-46,6$ ppm gemessen gegen Trifluoressigsäure als externen Standard.

Aus dem Vorlauf wurde durch Redestillation reines 1-Phenyloctafluorcyclopentan-1-ol mit einem Siedepunkt von 112 bis 118 °C bei 20 mbar gewonnen. Die Ausbeute betrug 100 g (entsprechend 39,4 % der Theorie). Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte Absorptionen bei $\delta = 3,05$ ppm, $7,47$ ppm und $7,68$ ppm gemessen in Deuteriochloroform gegen Tetramethylsilan als internen Standard. Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigte Absorp-

tionen bei $\delta = -45,9$ ppm und $-47,5$ ppm gemessen in Deuteriochloroform gegen Trifluoressigsäure als externen Standard.

Beispiel 7

5

Herstellung von 1,1-Bis-(4-ethylphenyl)-octafluorocyclopentan

114 g (0,5 Mol) Octafluorocyclopentanon wurden in 400 ml wasserfreier Flußsäure in einem 1,3 l
Rührkessel aus V4A-Stahl mit Druckhaltung bei 5°C (Eiskühlung) vorgelegt. Nach Zugabe von 212 g (2
10 Mol) Ethylbenzol wurde die Reaktionstemperatur auf 50°C bis maximal 80°C gesteigert und 8 Stunden
lang gerührt. Anschließend wurde die Flußsäure bei maximal 100 mbar und 80°C abdestilliert, wobei auch
ein Teil des überschüssigen Ethylbenzols überging. Der verbleibende dunkelbraune, ölige Rückstand wurde
in Methylenchlorid aufgenommen, mit Wasser säurefrei gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach
dem Abziehen von Methylenchlorid und restlichem Ethylbenzol wurde der Rückstand im Ölpumpenvakuum
15 fraktioniert destilliert. Als Hauptfraktion mit einem Siedepunkt von 120 bis 122°C bei 0,03 mbar wurden 64
g des Produkts (0,15 Mol) erhalten, was 30,3 % der Theorie entspricht.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte Absorptionen bei $\delta = 1,18$ ppm, 2,57 ppm und 7,11 ppm gemessen in
Deuteriochloroform gegen Tetramethylsilan als internen Standard. Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigte Absorptio-
nen bei $\delta = -34,3$ ppm und $-46,6$ ppm gemessen in Deuteriochloroform gegen Trifluoressigsäure als
20 externen Standard.

Im niedriger siedendem Vorlauf (unter 80°C bei 0,03 mbar) wurden gaschromatographisch noch 32 %
des Produkts neben dem Monoaddukt nachgewiesen.

Beispiel 8

25

Herstellung von 1,1-Bis-(4-bromphenyl)-octafluorocyclopentan und 1-(4-Bromphenyl)-octafluorocyclopentan-1-
ol

57 g (0,25 Mol) Octafluorocyclopentanon wurden in 200 ml wasserfreier Flußsäure in einem 0,5 l
30 Rührkessel aus V4A-Stahl mit Druckhaltung bei 5°C (Eiskühlung) vorgelegt. Nach Zugabe von 157 g (1
Mol) Brombenzol wurde die Reaktionstemperatur auf 70°C bis maximal 110°C gesteigert und 16 Stunden
lang gerührt. Anschließend wurde die Flußsäure bei maximal 100 mbar und 100°C abdestilliert, wobei auch
ein Teil des überschüssigen Brombenzols überging. Das verbleibende schwarzbraune Öl wurde in Methy-
lenchlorid aufgenommen, mit Wasser säurefrei gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem
35 Abziehen des Lösungsmittels wurde überschüssiges Brombenzol im Wasserstrahlvakuum abdestilliert und
der Rückstand im Ölpumpenvakuum fraktioniert.

Als Vorlauf (Siedepunkt bei 0,03 mbar unter 85°C) wurden 23,9 g (0,06 Mol) 1-(4-Bromphenyl)-
octafluorocyclopentan-1-ol erhalten, was 24 % der Theorie entspricht. Das ^1H -NMR-Spektrum wies Absorptio-
nen bei $\delta = 3,12$ ppm und 7,57 ppm auf, gemessen in Deuteriochloroform gegen Tetramethylsilan als
40 internen Standard. Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigte Absorptionen bei $\delta = -45,8$ ppm und $-47,5$ ppm gemessen
in Deuteriochloroform gegen Trifluoressigsäure als externen Standard.

Als Hauptfraktion wurden mit einem Siedepunkt von 127 bis 132°C bei 0,03 mbar 39 g (0,07 Mol) 1,1-
Bis-(4-bromphenyl)-octafluorocyclopentan erhalten, was 29,8 % der Theorie entspricht.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte Absorptionen bei $\delta = 7,19$ ppm und 7,48 ppm gemessen in Deuteriochloro-
45 roform gegen Tetramethylsilan als internen Standard. Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigte Absorptionen bei $\delta =$
 $-34,2$ ppm und $-46,5$ ppm gemessen in Deuteriochloroform gegen Trifluoressigsäure als externen Standard.

Beispiel 9

50 Herstellung von 1-(4-Hydroxyphenyl)-1-(2',5'-dimethyl-4'-hydroxyphenyl)-octafluorocyclopentan und 1-(2,5-
Dimethyl-4-hydroxyphenyl)-octafluorocyclopentan-1-ol

114 g (0,5 Mol) Octafluorocyclopentanon wurden in 400 ml wasserfreier Flußsäure in einem 1,3 l
Rührkessel aus V4A-Stahl mit Druckhaltung bei 5°C (Eiskühlung) vorgelegt. Nach Zugabe von 73 g (0,6
55 Mol) 2,5-Dimethylphenol wurde die Reaktionstemperatur auf 70°C bis maximal 100°C gesteigert und 5
Stunden lang gerührt. Anschließend wurde die Flußsäure bei maximal 100 mbar und 80°C abdestilliert. Der
verbleibende dunkelbraune, ölige Rückstand wurde in Methylenchlorid aufgenommen, filtriert, mit Wasser
säurefrei gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde im

Ölpumpenvakuum destilliert. Nach einem geringen Vorlauf von nicht umgesetztem 2,5-Dimethylphenol wurden 126 g (0,38 Mol) 1-(2,5-Dimethyl-4-hydroxyphenyl)-octafluorocyclopentan-1-ol mit einem Siedepunkt bei 0,03 mbar von 80 bis 83 °C erhalten. Das entspricht 72 % der Theorie.

Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte Absorptionen bei δ = 2,16 ppm, 2,22 ppm, 6,71 ppm und 7,07 ppm, gemessen in Deuteriochloroform gegen Tetramethylsilan. Das ¹⁹F-NMR-Spektrum zeigte Absorptionen bei δ = -31,0 ppm, -40,5 ppm, -47,4 ppm, -49,7 ppm und -51,9 ppm gemessen in Deuteriochloroform gegen Trifluoressigsäure als externen Standard.

Das so erhaltene Monoaddukt wurde anschließend in 200 ml wasserfreier Flußsäure in einen 0,5 l Rührkessel aus V4A-Stahl mit Druckhaltung mit 20 g (0,21 Mol) Phenol bei 80 °C bis maximal 100 °C 8 Stunden lang gerührt. Nach dem Abdestillieren der Flußsäure bei maximal 100 mbar und 80 °C wurde der verbleibende Rückstand in 200 ml 5 %iger wäßriger Natronlauge gelöst und mit 10 %iger wäßriger Salzsäure ausgefällt. Nach dem Trocknen bei maximal 110 °C wurden 73 g (0,17 Mol) des unsymmetrischen Bisadduktes erhalten, was 85,6 % der Theorie entspricht. Der Schmelzpunkt lag bei 183 bis 185 °C. Das Massenspektrum zeigte bei m/e = 426 den Molpeak.

Bei einer Wiederholung dieses Beispiels ohne Zwischenisolierung des 1-(2,5-Dimethyl-4-hydroxyphenyl)-octafluorocyclopentan-1-ols wurde 1-(4-Hydroxyphenyl)-1-(2',5'-dimethyl-4'-hydroxyphenyl)-octafluorocyclopentan in geringfügig schlechterer Reinheit und Ausbeute als im zweistufigen Verfahren erhalten.

Beispiel 10

20

Herstellung von 1-(4-Hydroxyphenyl)-1-phenyl-octafluorocyclopentan

61 g (0,2 Mol) 1-Phenyloctafluorocyclopentan-1-ol (Nebenprodukt aus Beispiel 6) und 20 g (0,21 Mol) Phenol wurden in 200 ml wasserfreier Flußsäure in einem 0,5 l V4A-Rührkessel mit Druckhaltung auf 60 °C bis maximal 85 °C erwärmt und 6 Stunden lang gerührt. Anschließend wurde die Flußsäure bei maximal 100 mbar und 80 °C abdestilliert. Der verbleibende dunkelbraune Rückstand wurde in Methylenchlorid aufgenommen, mit Wasser säurefrei gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und nach dem Abziehen des Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum destilliert. Es wurden 58 g (0,15 Mol) Produkt mit einem Siedepunkt bei 0,03 mbar von 124 bis 130 °C erhalten, was 75,9 % der Theorie entspricht. Das Material kristallisierte langsam aus und hatte einen Schmelzpunkt von 60 bis 62 °C.

Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte Absorptionen bei δ = 6,06 ppm, 6,69 ppm, 7,20 ppm und 7,37 ppm, gemessen in Deuteriochloroform gegen Tetramethylsilan als internen Standard. Das ¹⁹F-NMR-Spektrum zeigte Absorptionen bei δ = -34,2 ppm, -35,1 ppm, -46,8 ppm und -47,1 ppm gemessen in Deuteriochloroform gegen Trifluoressigsäure als externen Standard.

35

Beispiel 11

Herstellung von 1,1-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-octafluorocyclopentan

80 g (0,2 Mol) 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-octafluorocyclopentan (Produkt aus Beispiel 1) wurden in einem 0,3 l V4A-Druckreaktor in 100 ml Isopropanol in Gegenwart von 3 g 5 %igem Ruthenium auf Kohlenstoff 4 Stunden lang hydriert. Die Hydriertemperatur betrug maximal 170 °C, der Wasserstoffdruck maximal 80 bar. Es wurden 28 l Wasserstoff aufgenommen. Nach dem Entspannen wurde das Reaktionsgemisch filtriert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand im Ölpumpenvakuum destilliert. Mit einem Siedepunkt von 158 bis 163 °C bei 0,03 mbar wurden 65 g (0,16 Mol) Produkt erhalten, was 79,2 % der Theorie entspricht. Das Produkt erstarrte in der Vorlage und wies einen Schmelzpunkt von 38 bis 42 °C auf.

Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte Absorptionen bei δ = 1,05 bis 2,25 ppm, 2,52 ppm, 3,58 ppm und 4,02 ppm, gemessen in Deuteriochloroform gegen Tetramethylsilan als internen Standard. Das ¹⁹F-NMR-Spektrum zeigte Absorptionen bei δ = -35,6 ppm und -47,5 ppm, gemessen in Deuteriochloroform gegen Trichloressigsäure als externen Standard.

50

Beispiel 12

Herstellung von 1,1-Bis-(3-nitrophenyl)-octafluorocyclopentan

55

183 g (0,5 Mol) 1,1-Diphenyloctafluorocyclopentan (Hauptprodukt aus Beispiel 6) wurden in 300 ml 98 %ige Salpetersäure bei 5 °C eingetragen und nach Abklingen der exothermen Reaktion noch 6 Stunden lang bei 60 °C gerührt. Danach wurde das Nitriergemisch in 800 ml Wasser eingerührt, die organische

Phase in Methylenchlorid aufgenommen und mit Wasser säurefrei gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Abziehen des Lösungsmittels verblieben 208 g eines teilkristallinen Rückstandes, der aus Toluol umkristallisiert wurde. Nach fraktionierter Kristallisation wurden 173 g (0,38 Mol) Produkt mit einem Schmelzpunkt von 137 bis 141 °C erhalten. Das entsprach 75,9 % der Theorie. Die Mutterlauge enthielt u.a. Stellungsisomere und Mononitroverbindungen.

Das Massenspektrum zeigte bei $m/e = 456$ den Molpeak. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte Absorptionen bei $\delta = 8,28$ ppm, 8,21 ppm und 7,51 bis 7,69 ppm, gemessen in Deuteriochloroform gegen Tetramethylsilan als internen Standard.

10 Beispiel 13

Herstellung von 1,1-Bis-(3-aminophenyl)-octafluorcyclopentan

137 g (0,3 Mol) 1,1-Bis-(3-nitrophenyl)-octafluorcyclopentan (Produkt aus Beispiel 12) wurden in 300 ml Methanol in einem 0,7 l V4A-Druckreaktor in Gegenwart von 10 g Raney-Nickel 6 Stunden lang hydriert. Die Hydriertemperatur betrug maximal 40 °C, der maximale Wasserstoffdruck 40 bar, es wurden 42 l Wasserstoff aufgenommen. Nach dem Entspannen wurde filtriert, das Lösungsmittel abgezogen und der ölige Rückstand aus Cyclohexan umkristallisiert. Es wurden nach fraktionierter Kristallisation insgesamt 97 g (0,24 Mol) kristallines Produkt erhalten, was 81,6 % der Theorie entsprach. Der Schmelzpunkt betrug 127 bis 131 °C.

Das Massenspektrum zeigte bei $m/e = 396$ den Molpeak. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte Absorptionen bei $\delta = 3,7$ ppm, 6,50 bis 6,68 ppm und 7,08 ppm gemessen in Deuteriochloroform gegen Tetramethylsilan als internen Standard.

25 Beispiel 14

Herstellung von 1,1-Bis-(3-nitro-4-hydroxyphenyl)-octafluorcyclopentan

100 g (0,25 Mol) 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-octafluorcyclopentan (Produkt aus Beispiel 1) wurden in 200 ml Chloroform vorgelegt und bei 5 °C innerhalb von 1 Stunde 300 ml 50 %ige Salpetersäure zugetropft. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wurde 3 Stunden bei 25 °C nachgerührt. Danach wurde die organische Phase abgetrennt, mit Wasser säurefrei gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen und so 122 g rohes Produkt erhalten, das aus Ethanol umkristallisiert wurde. Nach fraktionierter Kristallisation wurden 112 g (0,23 Mol) kristallines Produkt isoliert, was 92 % der Theorie entspricht.

Das Massenspektrum zeigte bei $m/e = 488$ den Molpeak. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte Absorptionen bei $\delta = 7,18$ ppm, 7,48 ppm, 8,27 ppm und 10,67 ppm, gemessen in Deuteriochloroform gegen Tetramethylsilan als internen Standard. Das $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum zeigte Absorptionen bei $\delta = -34,5$ ppm und -46,2 ppm, gemessen in Deuteriochloroform gegen Trifluoressigsäure als externen Standard.

40 Beispiel 15

1,1-Bis-(3-amino-4-hydroxyphenyl)-octafluorcyclopentan

98 g (0,2 Mol) 1,1-Bis-(3-nitro-4-hydroxyphenyl)-octafluorcyclopentan (Produkt aus Beispiel 14) wurden in 300 ml Dioxan in einem 0,7 l V4A-Druckreaktor an 10 g Raney-Nickel 8 Stunden lang hydriert. Die Hydriertemperatur betrug maximal 40 °C, der Wasserstoffdruck maximal 40 bar, es wurden 28 l Wasserstoff aufgenommen. Nach dem Entspannen wurde das Reaktionsgemisch filtriert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Es wurden 83 g (0,19 Mol) fein kristallines Pulver erhalten, was 96,7 % der Theorie entspricht. Der Schmelzpunkt betrug 183 bis 186 °C.

Das Massenspektrum zeigte bei $m/e = 428$ den Molpeak. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte Absorptionen bei $\delta = 4,6$ ppm, 6,41 ppm, 6,52 ppm, 6,63 ppm und 9,3 ppm gemessen in d_6 -Dimethylsulfoxid gegen Tetramethylsilan als internen Standard.

55 Beispiel 16

Herstellung von 1,1-Bis-(4-carboxylphenyl)-octafluorcyclopentan

In 500 ml konzentrierter Essigsäure wurden 99 g (0,25 Mol) 1,1-Bis-(4-methylphenyl)-octafluorocyclopentan (Produkt aus Beispiel 4) bei maximal 110 °C vorgelegt und portionsweise mit 150 g Chrom-(VI)oxid versetzt. Es setzte eine exotherme Reaktion ein, und es wurde 16 Stunden am Rückfluß gerührt. Danach wurde Eisessig im Wasserstrahlvakuum abdestilliert und der Rückstand in 400 ml Wasser aufgeschlämmt.

5 Restliche Essigsäure wurde mit Wasserdampf ausgetrieben, das suspendierte Material abgesaugt und mit reichlich Wasser gewaschen. Zur weiteren Reinigung wurde es in gesättigter Soda-Lösung gelöst und durch Ansäuern mit Schwefelsäure wieder ausgefällt. Das nahezu Chromsalz-freie Produkt wurde bei 150 °C getrocknet. Es wurden 150 g (0,23 Mol) erhalten, was 92,5 % der Theorie entspricht. Der Schmelzpunkt betrug 276 bis 281 °C.

10 Das Massenspektrum zeigte bei $m/e = 454$ den Molpeak. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte Absorptionen bei $\delta = 6,35$ ppm, 7,49 ppm und 8,02 ppm gemessen in d_6 -Dimethylsulfoxid gegen Tetramethylsilan als internen Standard. Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigte Absorptionen bei $\delta = -33,9$ ppm und -46,5 ppm gemessen in d_6 -Dimethylsulfoxid gegen Trifluoressigsäure als externen Standard.

15 Beispiel 17

Herstellung von 1,1-Bis-[4-(chlorformyl)-phenyl]-octafluorocyclopentan

91 g (0,2 Mol) 1,1-Bis-(4-carboxylphenyl)-octafluorocyclopentan (Produkt aus Beispiel 16) wurden mit 100 ml Thionylchlorid und 1 ml Dimethylformamid 16 Stunden lang am Rückfluß (ca. 80 °C) gerührt. Anschließend wurde das überschüssige Thionylchlorid zuerst bei Normaldruck, dann im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde aus Ligroin umkristallisiert, wobei 85 g (0,17 Mol) kristallines Produkt erhalten wurden, was 86,5 % der Theorie entspricht. Der Schmelzpunkt lag bei 76 bis 78 °C.

Das Massenspektrum zeigte bei $m/e = 490$ den Molpeak für ^{35}Cl .

25

Beispiel 18

Herstellung von 1,1-Bis-(3,4-dicarboxyphenyl)-octafluorocyclopentan-dianhydrid

30 210 g (0,5 Mol) 1,1-Bis-(3,4-dimethylphenyl)-octafluorocyclopentan (Produkt aus Beispiel 5) wurden in 500 ml Wasser vorgelegt und 700 g konzentrierte Schwefelsäure zugegeben. Innerhalb von 30 Minuten wurden 588 g Kaliumdichromat zugesetzt. Die exotherme Reaktion klang nach 2 Stunden ab. Danach wurde 16 Stunden lang bei 110 °C nachgerührt. Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch abgesaugt, der Kristallkuchen in Wasser digeriert, säurefrei gewaschen und aus 40 %igem wäßrigen Ethanol umkristallisiert. So wurden 424 g Festprodukt erhalten, das bei 285 bis 290 °C unter Wasserabspaltung zusammensinterte.

Durch Erhitzen auf 150 °C im Vakuum wurde das Festprodukt gezielt entwässert und so 205 g (0,40 Mol) des im Titel bezeichneten Dianhydrids mit einem Schmelzpunkt von 302 bis 306 °C (Zersetzung) erhalten. Die Ausbeute an Dianhydrid betrug 80 % der Theorie.

40 Das Massenspektrum zeigte bei $m/e = 506$ den Molpeak.

Beispiel 19

Herstellung von 1,1-Bis-(3,6-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-octafluorocyclopentan

45

In einem 1,3 l V4A-Rührkessel mit Druckhaltung wurden 400 ml wasserfreie Flußsäure eingebracht und bei 5 °C unter Eiskühlung 114 g (0,5 Mol) Octafluorocyclopentanon zugefügt. Danach wurden weiterhin unter Druckhaltung 125 g (1,02 Mol) 2,6-Dimethylphenol hinzugefügt und die Temperatur auf 50 °C bis maximal 60 °C erhöht und die Mischung 8 Stunden lang gerührt. Danach wurde die Fluorwasserstoffsäure abdestilliert bei maximal 100 mbar und 80 °C. Der zurückbleibende dunkelbraune Rückstand wurde mit Wasser säurefrei gewaschen. Es verblieb ein rohes Produkt in einer Menge von 220 g.

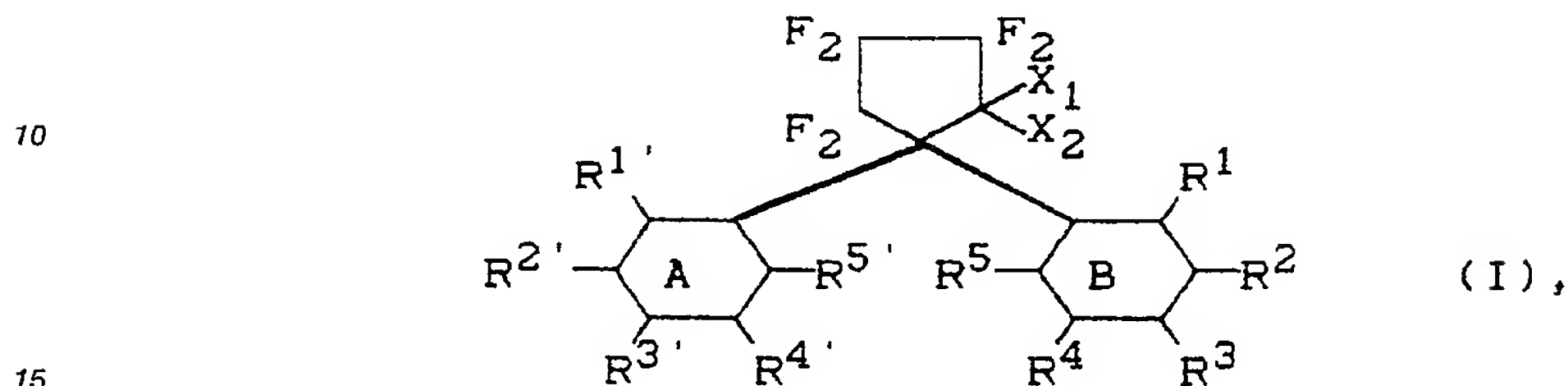
50 Zur weiteren Reinigung wurde das Produkt in 500 ml 5 gew.-%iger wäßriger Natronlauge gelöst und erneut ausgefällt durch Einrühren in 10 gew.-%ige wäßrige Salzsäure. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen verblieben 215 g (0,47 Mol) Produkt mit einem Schmelzpunkt von 178 bis 181 °C. Die Ausbeute nach der Umfällung betrug 84,7 % bezogen auf eingesetztes Octafluorocyclopentanon.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte Absorptionen bei $\delta = 3,33$ ppm, 6,88 ppm und 8,6 ppm, gemessen in d_6 -Dimethylsulfoxid gegen Tetramethylsilan als internen Standard. Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigte Absorptionen bei $\delta = -33,9$ ppm und -46,3 ppm, gemessen in d_6 -Dimethylsulfoxid gegen Trifluoressigsäure als

externen Standard.

Patentansprüche

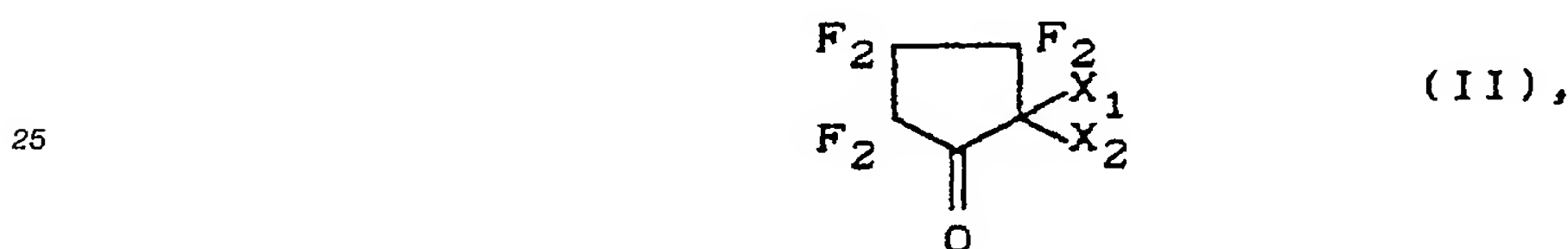
- 5 1. 1,1-Bicyclo-substituierte fluorhaltige Cyclopentane der Formel (I)



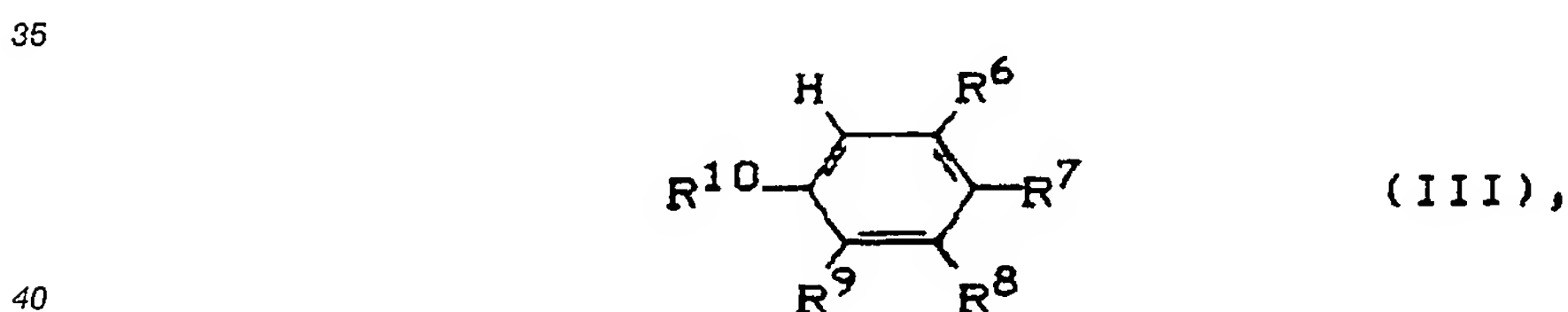
- in der
X₁ und X₂
20 unabhängig voneinander für Fluor oder Chlor stehen,
A und B
unabhängig voneinander für einen Phenyl- oder Cyclohexylring stehen und
R¹ bis R⁵ und R^{1'} bis R^{5'}
unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C₁-bis C₁₂-Alkyl, gegebenenfalls substituiertes C₃- bis C₈-Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes C₆- bis C₁₀-Aryl, OH, gegebenenfalls substituiertes C₁- bis C₁₂-Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes C₆- bis C₁₀-Aryloxy, Halogen, Nitro, Amino, Mono-C₁- bis C₄-alkylamino, Di-C₁- bis C₄-alkylamino, Isocyanato, COOH, CO-Halogen oder CO-NH₂ stehen, wobei zwei benachbarte Reste auch gemeinsam für -CO-O-CO- stehen können.
- 30 2. 1,1-Bicyclo-substituierte fluorhaltige Cyclopentane gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel (I)
- A und B je einen Phenylrest darstellen und
- 35 R¹ und R^{1'} gleich sind und für Wasserstoff oder C₁-bis C₄-Alkyl stehen,
- R² und R^{2'} gleich sind und für Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Amino oder Isocyanato stehen,
- 40 R³ und R^{3'} gleich sind und für Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, OH, Fluor, Chlor, Brom, Amino, Dimethylamino, Isocyanato, COOH, CO-Cl oder CO-NH₂ stehen,
- R⁴ und R^{4'} gleich sind und für Wasserstoff oder C₁-bis C₄-Alkyl stehen und
- 45 R⁵ und R^{5'} für Wasserstoff stehen
- sowie Verbindungen, bei denen R³ und R⁴ sowie R^{3'} und R^{4'} jeweils gemeinsam für -CO-O-CO- stehen.
- 50 3. 1,1-Bicyclo-substituierte fluorhaltige Cyclopentane gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel (I) X₁ und X₂ für Fluor stehen, A und B je einen Phenylrest darstellen, die jeweils nicht besonders angeführten Reste R¹ bis R⁵ und R^{1'} bis R^{5'} für Wasserstoff stehen und
- 55 a) R³ = R^{3'} = OH,
b) R¹ = R^{1'} = R⁴ = R^{4'} = Methyl und R³ = R^{3'} = OH,
c) R² = R^{2'} = Methyl und R³ = R^{3'} = OH,
d) R² = R^{2'} = Chlor und R³ = R^{3'} = OH,
e) R³ = R^{3'} = Brom,

- f) $R^3 = R^{3'} = \text{Methyl}$,
 g) $R^3 = R^{3'} = \text{Ethyl}$,
 h) $R^2 = R^{2'} = R^3 = R^{3'} = \text{Methyl}$,
 i) $R^3 = R^{3'} = \text{COOH}$,
 5 j) $R^3 = R^{3'} = \text{COCl}$,
 k) R^3 und R^4 sowie $R^{3'}$ und $R^{4'}$ je gemeinsam = $-\text{CO-O-CO}-$,
 l) $R^2 = R^{2'} = \text{Nitro}$,
 m) $R^2 = R^{2'} = \text{Amino}$,
 n) $R^2 = R^{2'} = \text{Isocyanato}$,
 10 o) $R^2 = R^{2'} = \text{Nitro}$ und $R^3 = R^{3'} = \text{OH}$,
 p) $R^2 = R^{2'} = \text{Amino}$ und $R^3 = R^{3'} = \text{OH}$,
 q) $R^3 = R^{3'} = \text{Dimethylamino}$,
 r) $R^3 = R^{3'} = \text{Isocyanato}$,
 s) $R^3 = R^{3'} = \text{CONH}_2$,
 15 t) $R^3 = R^{3'} = \text{Amino}$ und
 u) $R^2 = R^{2'} = R^4 = R^{4'} = \text{Methyl}$ und $R^3 = R^{3'} = \text{OH}$
 sind.

4. Verfahren zur Herstellung von 1,1-Bicyclo-substituierten fluorhaltigen Cyclopentanen der Formel (I),
 20 dadurch gekennzeichnet, daß man fluorhaltige Cyclopentanone der Formel (II)



- 30 in der
 X₁ und X₂
 unabhängig voneinander für Fluor oder Chlor stehen,
 mit mindestens der 2-fachen molaren Menge einer oder mehrerer Arylverbindungen der Formel (III)



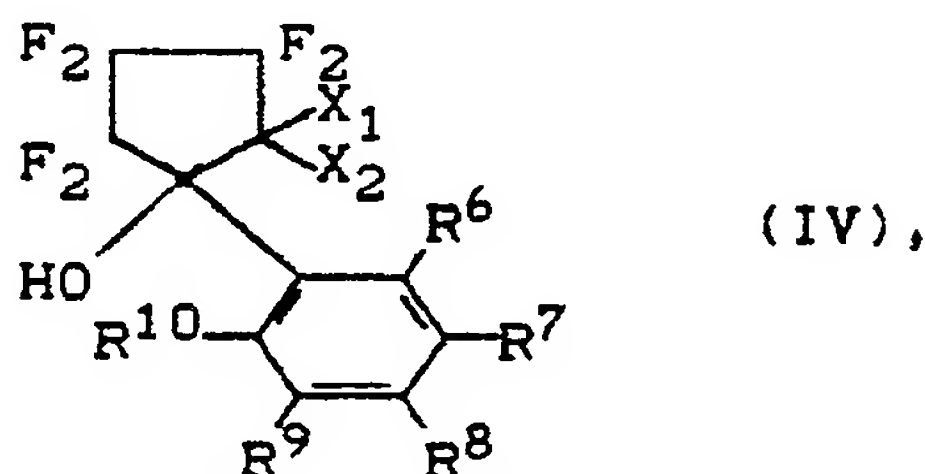
- 40 in der
 R⁶ bis R¹⁰
 45 unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C₁- bis C₁₂-Alkyl, gegebenenfalls substituiertes C₃-bis C₈-Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes C₆-bis C₁₂-Aryl, OH, gegebenenfalls substituiertes C₁-bis C₁₂-Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes C₆-bis C₁₀-Aryloxy, Fluor, Chlor, Brom oder Di-C₁- bis C₄-alkylamino stehen, in Gegenwart von wasserfreier Flußsäure umgesetzt und gegebenenfalls anschließend eine Derivatisierung vornimmt.

- 50 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man auf 1 Mol eines fluorhaltigen Cyclopentanons der Formel (II) 2 bis 10 Mole einer Arylverbindung der Formel (III) einsetzt.
 55 6. Verfahren nach Ansprüchen 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionstemperatur im Bereich von 20 bis 150 °C liegt.
 7. Verfahren nach Ansprüchen 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (I), bei denen A und B zwei verschiedene Phenylringe darstellen, herstellt, indem man zunächst bezogen

auf 1 Mol einer fluorhaltigen Cyclopentanons der Formel (II) 0,9 bis 1,1 Mol einer Arylverbindung der Formel (III) einsetzt und so zunächst eine Zwischenverbindung der Formel (IV) erhält

5

10



15

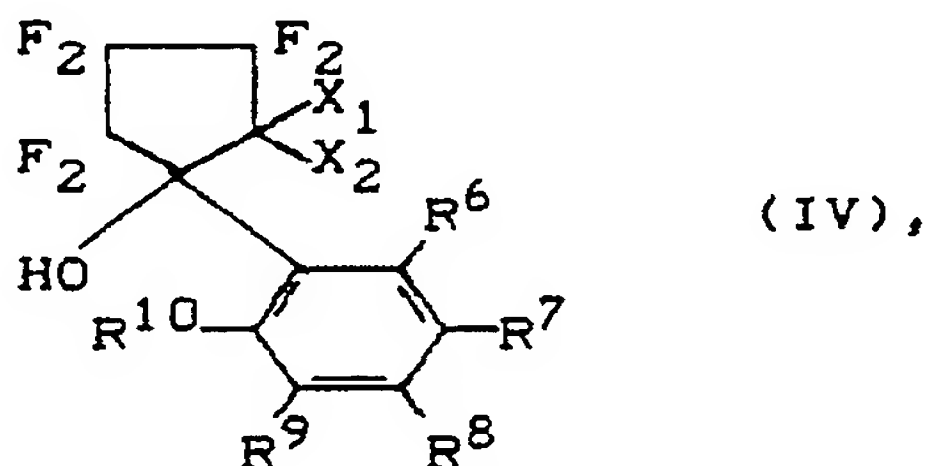
in der X_1 , X_2 und R^6 bis R^{10} die bei den Formeln (II) und (III) angegebene Bedeutung haben,

und anschließend die Zwischenverbindung mit der 1 bis 10-fachen molaren Menge einer anderen Arylverbindung der Formel (III) als der zuvor eingesetzten umsetzt.

20

8. Verbindungen der Formel (IV)

25



30

in der

X_1 und X_2

unabhängig voneinander für Fluor oder Chlor stehen und

35

R^6 bis R^{10}

unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C_1 - bis C_{12} -Alkyl, gegebenenfalls substituiertes C_3 -bis C_8 -Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes C_6 -bis C_{12} -Aryl, OH, gegebenenfalls substituiertes C_1 -bis C_{12} -Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes C_6 -bis C_{10} -Aryloxy, Fluor, Chlor, Brom oder Di- C_1 - bis C_4 -alkylamino stehen.

40

9. Verfahren nach Ansprüchen 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man nach der Reaktion der Verbindung der Formel (II) mit der Verbindung der Formel (III) das Produkt einer Hydrierung, einer Diazotierung und Umsetzung mit Kupfer(I)-Iodid nach Sandmeyer, einer Nitrierung gegebenenfalls gefolgt von einer Reduktion, einer Umsetzung mit Phosgen oder einer Oxidation gegebenenfalls gefolgt von einer Umsetzung mit Säurehalogeniden anorganische Säuren, Alkalifluoriden oder Ammoniak oder einer Dehydratisierung, unterwirft.

45

50

55